

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87976

(43) 公開日 平成10年(1998) 4 月 7 日

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	F I
C 0 8 L 67/04			C 0 8 L 67/04
C 0 8 G 63/06			C 0 8 G 63/06
63/60			63/60
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36
C 0 8 L 67/02			C 0 8 L 67/02
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 18 頁)			
(21)出願番号	特願平9-196006		(71)出願人 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997)7月22日		(72)発明者 大淵 省二 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-197254		(72)発明者 渡辺 孝行 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(32)優先日	平8(1996)7月26日		(72)発明者 北原 泰広 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその成形加工品

(57) 【要約】

【課題】 ①成形加工時には、金型温度が T g (ガラス転移温度) 以下、又は、室温近傍 (0 ~ 6 0 ℃) で射出成形可能であり、②成形加工直後には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度も充分であり、したがって、優れた耐熱性を有し、③成形加工品の使用時には、成形加工品中の高分子成分が劣化しにくく、成形加工品も脆化しにくい、という機能を発揮する、耐熱性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 高分子組成物成分 (A) として、(a 1) ポリ乳酸 7 5 ~ 2 5 重量%、及び、(a 2) ポリ乳酸以外の融点が 1 0 0 ~ 2 5 0 ℃ の脂肪族ポリエステル 2 5 ~ 7 5 重量% を含有するもの、並びに、結晶性無機充填剤成分 (B) として、結晶性 S i O₂ を 1 0 重量% 以上を含有するものを含み、かつ、成分 (A) 1 0 0 重量部に対して、成分 (B) 0 . 1 ~ 7 0 重量部である、耐熱性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子組成物成分 (A) として、(a 1) ポリ乳酸 75～25 重量%、及び、(a 2) ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル 25～75 重量%を含有するもの、並びに、結晶性無機充填剤成分 (B) として、結晶性 SiO₂ を 10 重量%以上を含有するものを含み、かつ、成分 (A) 100 重量部に対して、成分 (B) 0.1～70 重量部である、耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】 「(a 1) ポリ乳酸」が、乳酸ホモポリマーである、請求項 1 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】 「(a 1) ポリ乳酸」が、(a 1-1) 乳酸ホモポリマー、(a 1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a 1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a 1-4) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、からなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 4】 「(a 1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a 1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a 1-4) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、ブロック共重合体である、請求項 3 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 5】 「(a 1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」の「乳酸以外のヒドロキシカルボン酸」が、カブロン酸である、請求項 3 又は 4 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 6】 「(a 1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」の「脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸」が、「1, 4-ブタンジオールとこはく酸」である、請求項 3 乃至 5 の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 7】 「(a 1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」が、「(a 1-2) 50 重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50 重量%以下のポリカブロン酸セグメントからなるブロック共重合体」である、請求項 4 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 8】 「(a 1-3) 50 重量%以上の乳酸

と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、「(a 1-3) 50 重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50 重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体」である、請求項 4 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 9】 「(a 2) ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル」が、(a 2-1) ポリエチレンオキサレート、(a 2-2) ポリブチレンオキサレート、(a 2-3) ポリネオペンチルグリコールオキサレート、(a 2-4) ポリエチレンサクシネート、(a 2-5) ポリブチレンサクシネート、(a 2-6) ポリグリコール酸、(a 2-7) ポリヒドロキシブチリクアジド、及び、(a 2-8) β-ヒドロキシ酪酸と β-ヒドロキシ吉草酸との共重合体からなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 乃至 8 の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 10】 「(a 2) ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル」が、ポリブチレンサクシネートである、請求項 1 乃至 8 の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 11】 「(a 1) ポリ乳酸」が、(a 1-1) 乳酸ホモポリマー、(a 1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の 6-ヒドロキシカブロン酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a 1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の 1, 4-ブタンジオールとこはく酸から生成したコポリ乳酸からなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 12】 「(B) 結晶性無機充填剤成分として、結晶性 SiO₂ を 10 重量%以上を含有するもの」が、タルク、カオリン、クレー及びカオリナイトからなる群から選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 乃至 11 の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 12 の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物から得られる、耐熱温度が 100～130℃の成形加工品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物及びその成形加工品に関する。さらに詳しくは耐熱性及び耐衝撃性更には成形性に優れ、使用后、自然環境下で分解する耐熱性を有するポリ乳酸樹脂組成物及びその成形加工品に関する。

【0002】

【従来の技術】

【汎用高分子の技術的背景】一般的に、耐熱性と耐衝撃性が優れている容器の原料としてポリプロピレン、結晶性ポリエチレンテレフタレート（以下、PET とい

う。)等の樹脂が挙げられる。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起きている。

【0003】〔分解性高分子の技術的背景〕これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸及びポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとのコポリマー（以下、ポリ乳酸という。）、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等が開発されている。これらのポリマーの中には、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅するものがある。さらに、分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】〔ポリ乳酸の技術的背景〕近年、特に、ポリ乳酸は、

① 原料のL-乳酸が発酵法により大量に、かつ、安価に製造されるようになってきたこと、

② ポリ乳酸は、剛性が強いという優れた特徴を有すること、等により、その利用分野の拡大が期待されている。しかしながら、ポリ乳酸を、通常の射出成形等により成形加工することにより得られた容器や包装材は、剛性に優れてはいるものの、耐熱性が低いという難点があった。そのため、ポリ乳酸は、例えば、熱湯を注ぎ込むための容器や、電子レンジで使用するための容器等、高温で使用する用途には適していなかった。

【0005】〔ポリ乳酸へ耐熱性を付与するための従来の成形加工技術〕ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の技術の具体例としては、例えば、

① 通常の成形加工技術とは異なり、成形加工後に金型から製品を直に取り出さずに、成形加工時に金型内に製品を入れたまま、長い時間をかけてT_c（結晶化温度）近傍の温度に保持することにより、ポリ乳酸成形品を高度に結晶化する技術、

② 通常の成形加工技術により成形加工した後に、成形品をアニール処理（熱処理）することにより、ポリ乳酸成形品を高度に後結晶化する技術、等が挙げられる。

【0006】〔ポリ乳酸へ耐熱性を付与するための従来の成形加工技術の問題点〕ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の成形加工技術では、例えば、以下のような問題があった。

① 通常の成形加工技術とは異なり、成形加工後に金型から製品を直に取り出さずに、成形加工後に金型内に製品を入れたまま、長い時間をかけてT_c（結晶化温度）近傍の温度に保持することにより、ポリ乳酸成形品を高度に結晶化する技術においては、結晶化が必ずしも充分でない場合があり、問題があった。

② 通常の成形加工技術により成形加工した後に、成形品をアニール処理（熱処理）することにより、ポリ乳酸成形品を高度に後結晶化する技術においては、成形品が結晶化する過程で変形する場合があります。問題があった。上記の技術のような、ポリ乳酸に耐熱性を付与するための従来の成形加工技術は、一般的な成形加工技術の場合と比較し、工程に特殊な条件を必要としたり、工程に極めて長時間を要するために製造コストが高くなり、必ずしも実用的なものではなかった。

10 【0007】〔汎用高分子材料への耐熱性付与技術の背景〕汎用高分子材料の結晶化速度を上げる技術の具体例としては、例えば、特開昭60-86156号に開示されている技術を挙げることができる。この技術は、PETの結晶化を促進するために、核剤（結晶化を促進させるための添加剤、結晶化核剤）としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を添加する技術が開示されている。

【0008】〔分解性高分子材料への耐熱性付与技術の背景〕分解性高分子材料への耐熱性付与技術として、汎用高分子材料の場合と同様に、核剤を添加する技術が知られている。その具体例としては、例えば、特表平4-504731号、米国特許5,180,765号、特表平6-504799号、特開平4-220456号等に開示されている技術が挙げられる。

【0009】① 特表平4-504731号（WO 90/01521号）

特表平4-504731号公報（WO 90/01521号）には、ラクチド熱可塑性プラスチックに、シリカ、カオリナイトのような無機化合物の充填剤を添加することにより、硬度、強度、温度抵抗性の性質を変える技術が開示されている。その実施例には、L、DL-ラクチド共重合体に、核剤として、乳酸カルシウム5重量%を添加し、170℃の加熱ロールで5分間ブレンドすることにより、結晶化度が上昇したシートを製造する技術が開示されている。この高結晶性シートは、剛性や強度に優れているが、透明度が低く曇っていると開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、シリカ、カオリナイト、タルクを添加して射出成形を試みた。しかしながら、少なくとも、以下の2点で問題があり、実用に耐え得る成形加工品を得ることができなかった。

i) 結晶化速度が遅く、結晶化度も不十分であった。

ii) 高分子成分が劣化し、成形加工品が脆くなった。

【0010】② 特表平6-504799号（WO 92/04413号）

特表平6-504799号（WO 92/04413号）には、分解性高分子に、核剤として、乳酸塩や安息香酸塩を添加する技術が開示されている。その実施例には、ポリラクチドコポリマーに、核剤として、1%の乳

酸カルシウムを配合し、2分間の滞留時間で、約85℃に保持した型で射出成形し、さらに、その後、型中で約110～135℃でアニーリングする技術が開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、乳酸カルシウムや安息香酸ナトリウムを添加して射出成形を試みた。しかしながら、少なくとも、以下の2点で問題があり、実用に耐え得る成形加工品を得ることができなかった。

- i) 結晶化速度が遅く、結晶化度も不十分であった。
ii) 高分子成分が劣化し、成形加工品が脆くなった。

【0011】③ 特開平4-220456号

特開平4-220456号には、ポリ-L-ラクチドに、核剤として、ポリグリコール酸及びその誘導体を添加し、射出成形時の冷却金型温度をTg（ここで、「Tg」とは、ガラス転移温度、又は、ガラス転移点を意味する。以下同様。）以上に上げることにより、結晶化速度を上げ、成形サイクル時間を短縮させ、かつ、優れた力学的性質を有する成形物を製造する技術が開示されている。その射出成形の実施例として、冷却時間60秒において、核剤非添加の場合の結晶化度は、22.6%であるのに対し、核剤添加の場合には、45.5%であると開示されている。そこで、本発明者らは、この技術を実際にポリ乳酸に応用してみた。すなわち、ポリ乳酸に、核剤として、ポリグリコール酸を添加し、射出成形時の冷却金型温度をTg以上に上げることにより、射出成形を試みた。しかしながら、金型温度がTg点以上の条件では、成形することができなかった。

【0012】④ 特開平8-193165号（欧州特許公開661346号）

本発明者らは、すでに、特開平8-193165号（欧州特許公開661346号）において、ポリ乳酸に、核剤として、結晶性SiO₂を50%以上含有する結晶性無機粉末を混合して溶融し、結晶化させながら成形する技術を開示している。この技術は、耐熱性を付与した成形物を提供するものであり、極めて有意義な技術である。しかるに、この技術においては、85～125℃という高い金型温度で成形する必要があった。本発明者らは、この技術の生産性をさらに向上させる必要があると思料した。

【0013】⑤ 核剤添加による分解性高分子材料への耐熱性付与に関する従来技術の問題点

以上のように、ポリ乳酸へ耐熱性を付与しようとする場合において、通常の成形加工技術（射出成形、ブロー成形、圧縮成形等）に、通常の核剤（タルク、シリカ等の無機物、有機カルボン酸塩、ポリマー等）を、単に応用した従来の技術によったのでは、高い結晶性を有し、高い耐熱性（100℃以上）を有する成形加工品を得ることができない点で問題があった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリ乳酸が本来的に有している優れた分解性に加え、優れた耐熱性及び成形性を具備した、ポリ乳酸系耐熱性樹脂組成物及びその成形加工品を提供することを課題とする。本発明は、生産性の高い通常の成形加工技術に適用することができ、かつ、それにより優れた耐熱性及び成形性を具備した成形加工品を製造することができる、ポリ乳酸系耐熱性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0015】本発明は、生産性の高い通常の成形加工技術に適用した場合であっても、少なくとも、

- ① 成形加工時には、金型温度がTg以下又は室温近傍（ここで「室温近傍」とは、例えば、0～60℃の温度範囲を包含する。以下同様。）で射出成形可能であり、
- ② 成形加工時には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度も充分であり、したがって、得られた成形加工品は、優れた耐熱性を有し、
- ③ 成形加工品の使用時には、成形加工品中の高分子成分が劣化しにくく、成形加工品も脆化しにくい、という機能を発揮する、ポリ乳酸系耐熱性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0016】ここで、「生産性の高い通常の成形加工技術」とは、「高い金型温度で長時間の成形サイクルを要する金型内熱処理を施すような特殊な生産性の低い成形加工技術」ではなく、通常金型温度で短時間の成形サイクルですむ生産性の高い通常の成形加工技術を意味する。また、「生産性の高い通常の成形加工技術」とは、金型内でアニール処理（熱処理）というような特別な手法を用いることなく、通常の成形機で、汎用樹脂と同等の成形サイクル（例えば、ポリプロピレン樹脂と同等の成形サイクル）で成形加工する技術も意味する。

【0017】ここで、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、100～130℃の耐熱温度を有することを意味する。また、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、例えば、熱湯を注ぎ込むための容器等、高温で使用する用途に適することも意味する。また、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、高い結晶化度を有することも意味する。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記「発明が解決しようとする課題」を解決すべく、鋭意検討を推進した結果、ポリ乳酸に融点が100～250℃の脂肪族ポリエステルと結晶性無機充填剤を混合した樹脂組成物を、金型温度をTg以下又は室温近傍の温度で射出成形しても、成形加工時の成形加工品の結晶化速度が速く、結晶化度も充分であり、したがって、優れた耐熱性を有する成形加工品が得られることを見出し本発明を完成するに至った。本出願に係る発明は、以下の[1]～[13]に記載した発明である。

【0019】[1] 高分子組成物成分(A)として、
(a1) ポリ乳酸75～25重量%、及び、(a2)

ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル 25～75 重量%を含有するもの、並びに、結晶性無機充填剤成分 (B) として、結晶性 SiO₂ を 10 重量%以上を含有するものを含み、かつ、成分 (A) 100 重量部に対して、成分 (B) 0.1～70 重量部である、耐熱性樹脂組成物。

【0020】[2] 「(a1) ポリ乳酸」が、乳酸ホモポリマーである、[1] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0021】[3] 「(a1) ポリ乳酸」が、(a1-1) 乳酸ホモポリマー、(a1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、からなる群から選択された少なくとも 1 種である、[1] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0022】[4] 「(a1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸、(a1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-4) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、ブロック共重合体である、[3] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0023】[5] 「(a1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」の「乳酸以外のヒドロキシカルボン酸」が、カブロン酸である、[3] 又は [4] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0024】[6] 「(a1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」の「脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸」が、「1, 4-ブタンジオールとこはく酸」である、[3] 乃至 [5] の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【0025】[7] 「(a1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸」が、「(a1-2) 50 重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50 重量%以下のポリカブロン酸セグメントからなるブロック共重合体」である、[4] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0026】[8] 「(a1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸」が、「(a1-2) 50 重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50 重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体」である、[4] に記載した耐熱性樹脂組成物。

3) 50 重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50 重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体」である、[4] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0027】[9] 「(a2) ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル」が、(a2-1) ポリエチレンオキサレート、(a2-2) ポリブチレンオキサレート、(a2-3) ポリネオペンテルグリコールオキサレート、(a2-4) ポリエチレンサクシネート、(a2-5) ポリブチレンサクシネート、(a2-6) ポリグリコール酸、(a2-7) ポリヒドロキシブチリックアシッド、及び、(a2-8) β-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸との共重合体からなる群から選択された少なくとも 1 種である、[1] 乃至 [8] の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【0028】[10] 「(a2) ポリ乳酸以外の融点が 100～250℃の脂肪族ポリエステル」が、ポリブチレンサクシネートである、[1] 乃至 [8] の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【0029】[11] 「(a1) ポリ乳酸」が、(a1-1) 乳酸ホモポリマー、(a1-2) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の 6-ヒドロシカブロン酸から生成したコポリ乳酸、及び、(a1-3) 50 重量%以上の乳酸と、50 重量%以下の 1, 4-ブタンジオールとこはく酸から生成したコポリ乳酸からなる群から選択された少なくとも 1 種である、[1] に記載した耐熱性樹脂組成物。

【0030】[12] 「(B) 結晶性無機充填剤成分として、結晶性 SiO₂ を 10 重量%以上を含有するもの」が、タルク、カオリン、クレー及びバオリナイトからなる群から選択された少なくとも 1 種である、[1] 乃至 [11] の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物。

【0031】[13] [1] 乃至 [12] の何れかに記載した耐熱性樹脂組成物から得られる、耐熱温度が 100～130℃の成形加工品。

【0032】

【発明の実施の形態】本出願明細書において、文献を引用した場合は、特に説明をしている場合を除き、それらの記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0033】[高分子組成物成分] 高分子組成物成分 (A) は、(a1) ポリ乳酸 75～25 重量%、及び、(a2) ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル 25～75 重量%を含有するものである。

【0034】[ポリ乳酸 (a1)] 本発明において用い

るポリ乳酸成分 (a1) には、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪酸多価アルコール-脂肪酸多塩基酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪酸多価アルコール-脂肪酸多塩基酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマーアロイ等が含まれる。

【0035】[「ポリ乳酸」なる語の概念等] 本発明において用いる「ポリ乳酸」なる語の概念には、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪酸多価アルコール-脂肪酸多塩基酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪酸多価アルコール-脂肪酸多塩基酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマーアロイを包含する。ポリ乳酸の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類、脂肪酸多価アルコール類、脂肪酸多塩基酸類等が用いられる。

【0036】[乳酸] 乳酸類の具体例としては、例えば、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。

【0037】[ヒドロキシカルボン酸] また、乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類の具体例としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカルボン酸を挙げることができ、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラク톤を挙げることができる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0038】[脂肪酸多価アルコール] 脂肪酸多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0039】[脂肪酸多塩基酸] 脂肪酸多塩基酸の具体例としては、例えば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1, 4-フェニレノンジ酢酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せで、使用することができる。

【0040】[ポリ乳酸の製造方法] 本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、

① 乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法 (例えば、特開平 6-65360号に開示されている製造方法)、

② 乳酸の環状二量体 (ラクタイド) を溶融重合する間接重合法 (例えば、米国特許第 2, 758, 987号に開示されている製造方法)、

③ 上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、例えば、ラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラク톤のような環状エステル中間体を、触媒の存在下、溶融重合する開環重合法 (米国特許第 4, 057, 537号)、用いて開環重合させる方法、等を挙げることができる。本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法は、特に限定されない。また、グリセリンのような脂肪酸多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪酸多塩基酸、多糖類のような多価アルコール類と、一部、共重合させても、ジイソシアネート等のような結合剤 (高分子鎖延長剤) を用いて分子量を上げてもよい。

【0041】[直接脱水重縮合法] 直接脱水重縮合して製造する場合、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸が得られる。

【0042】[ポリ乳酸の分子量] ポリ乳酸の重量平均分子量 (Mw) や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸の分子量は、実質的に充分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量 (Mw) として、1~50万が好ましく、3~40万がより好ましく、5~30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量 (Mw) が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が50万を超える場合、取扱困難となったり、不経済となったりする場合がある。

【0043】[「ポリ乳酸」の態様] 本発明において用いることができるポリ乳酸の態様としては、以下の①~④のようなものが挙げられる。

① 乳酸ホモポリマー。

② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸。

③ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪酸多価アルコールと脂肪酸多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

④ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以

外の水素シカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

ここで、コポリ乳酸は、ランダム共重合体であっても、ブロック重合体であっても、両者の混合物であってもよい。

【0044】〔「コポリ乳酸」の態様〕本発明において好ましく用いることができるコポリ乳酸の態様は、例えば、以下のようなものが挙げられる。

【0045】① 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のカブロン酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

【0046】② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の1, 4-ブタンジオールとこはく酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

【0047】③ 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリカブロン酸セグメントからなるブロック共重合体。

【0048】④ 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体。

本発明において、ポリ乳酸としては、乳酸ホモポリマー、ポリ乳酸セグメントとポリブチレンサクシネートセグメント及び／又はポリカブロン酸セグメントを有するブロックコポリマーを、特に好適に用いることができる。これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せで用いることもできる。本発明においては、ポリ乳酸を重合する際の単量体系における乳酸成分の含有量は、50重量%以上であり、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

【0049】〔脂肪族ポリエステル成分(a2)〕本発明において用いる脂肪族ポリエステル成分(a2)の具体例としては、例えば、前記の脂肪族水素シカルボン酸の縮合物、脂肪族二価アルコール等の脂肪族多価アルコール及び脂肪族二塩基酸等の脂肪族多塩基酸を種々組み合わせた脱水縮合物が挙げられ、100～250℃の融点を有する脂肪族ポリエステルであれば特に制限されない。通常、結晶性を有し、生分解性を有するものが特に好ましい。例えば、脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸との脱水縮合物や水素シカルボン酸の縮合物等が挙げられる。本発明において用いる脂肪族ポリエステル成分(a2)のより詳細な具体例としては、例えば、ポリエチレンオキサレート、ポリネオペンチレングリコールオキサレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシ酪酸、及び、β-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー等が挙げられ、これらの中では、ポリエチレンサクシネート、及び、ポリブチレンオキサレートが特に好ましい。これら脂肪族ポリエステル成分(a2)の製造方法としては、前記したポリ乳酸の

製造方法を採用することができる。これら脂肪族ポリエステル成分(a2)の重量平均分子量(Mw)は、通常、1～100万、好ましくは3万～50万、更に好ましくは5万～30万が好ましい。又これらのポリエステルには、ジイソシアネート等の結合剤によってポリマー鎖が延長されたものでもよい。

【0050】脂肪族ポリエステル成分(a2)は、本発明に係る樹脂組成物において、後述する結晶性無機充填剤とともに、高分子組成物成分(A)を、金型温度をTg以下、又は、室温近傍として、成形する場合において、結晶化を促進する役割を果たすものであり、100℃より低い融点を有する脂肪族ポリエステルは、その効果を有しないか、又は、その効果を有していても金型温度がTg以下、又は、室温近傍での射出成形時では、その効果が充分でない場合がある。また、得られた成形物の耐熱温度が100℃より低くなり、本発明の目的を達し得ない場合がある。

【0051】本発明に係る樹脂組成物においては、脂肪族ポリエステル成分(a2)は、高分子組成物成分(A)中、25～75重量%含まれていることが重要である。その含有量が、25%未満である場合には、射出成形時の冷却時間が長くなり、そのため成形サイクルが長くなり生産性が悪くなったり、通常の成形条件では、結晶化速度が遅く、十分な耐熱性を発現できなくなる場合がある。

【0052】本発明に係る樹脂組成物においては、高分子組成物成分(A)は、乳酸成分25～75重量%含まれていることが重要である。乳酸成分が、75重量%を超える場合には、射出成形時の冷却時間が長くなり、そのため成形サイクルが長くなり生産性が悪くなる場合がある。さらに得られた成形加工品は、耐熱性が低く(ピカット軟化点は、約60℃)、本発明の目的とする耐熱性に優れた成形加工品を得ることが困難となる。逆に、乳酸成分が、25重量%未満である場合には、例えば、食器やトレーといった食品と接触するような成形加工品にしたとき、得られた成形加工品のカビ抵抗性等の衛生面での性能が低下することがあり、さらに、コンポスト中での生分解性も低下することがある。

【0053】〔結晶性無機充填剤成分〕本発明においては、成形時の成形サイクル短縮及び結晶化速度を促進させる目的で、結晶性無機充填剤を添加する。結晶性無機充填剤成分(B)は、(b1) 結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、(b2) 結晶性SiO₂以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有するものを含むものである。結晶性無機充填剤成分(B)は、(b1)

結晶性SiO₂を10重量%以上、及び、(b2) 結晶性SiO₂以外の結晶性無機充填剤を90重量%以下を含有する条件を満たす、タルク、カオリン、クレー及びカオリナイトであってもよい。これらは、単独で又は組み合わせで使用することができる。結晶性無機充填

剤成分中の SiO_2 含有量は、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上がさらに好ましく、40重量%以上がさらに好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。結晶性無機充填剤成分の pH は、特に限定されないが、ポリ乳酸の加工時の熱劣化による分子量低下やそれに伴う強度低下を防止するために、一般的には、3.0～10.0の範囲が好ましく、3.5～9.0の範囲がより好ましく、4.0～8.0の範囲がさらに好ましい。

【0054】〔高分子組成物成分と結晶性無機充填剤成分の重量比〕本発明に係る耐熱性樹脂組成物において、成分(A)と成分(B)の重量比は、成分(A)100重量部に対して、成分(B)0.1～70重量部であり、5～65重量部が好ましく、10～60重量部がより好ましく、20～50重量部がさらに好ましい。結晶性無機充填剤成分が少ないと、添加した効果(結晶化速度の促進効果)が低く、逆に多いと、成形が困難になったり、高分子組成物成分の分子量の低下を招来し、その結果、短期及び長期機械物性の安定性に好ましくない結果を与える場合がある。

【0055】〔樹脂組成物の製造方法〕樹脂組成物の製造方法は、特に制限されず、通常、熱可塑性樹脂において用いられている公知の方法を採用することができる。高分子組成物成分(A)、結晶性無機充填剤成分

(B)、及び、場合により、第三成分(C)を、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一混合した後、充分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で溶融混練する方法を採用することができる。また、本発明において、高分子組成物成分(A)の製造は、公知の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状態で混合させたり、さらに押出機等を用いてポリマーを溶融させながら混練させる方法を用いることもできる。本発明に係る樹脂組成物には、目的に応じて、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、無機フィラーなどを添加することができる。特に、本発明の目的の一つである成形性をさらに向上させる目的で、内部離型剤を添加することが推奨される。本発明で使用する離型剤としては、通常の高級脂肪酸及びその塩やエステル油、シリコン油、ポリビニルアルコール、ポリアルキルグリコール、低分子量ポリオレフィン等の離型剤が挙げられるが、特に、シリコン油が好ましい。シリコン油の具体例としては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、環状ジメチルシリコンオイル等のストレートシリコン油、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルステリル変性変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、親水性特殊変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイル等の変性シリコン油が挙げられ、特

に安全性の点で、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、環状ジメチルシリコンオイルが好ましい。本発明に係る樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。本発明に係る樹脂組成物を混合機で均一にして、通常の成形条件で射出成形、ブロー成形、圧縮成形等に供することができる。

【0056】〔成形加工〕本発明に係る樹脂組成物は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、バルーン成形等の成形加工に好適な材料である。本発明に係る樹脂組成物は、金型内でアニール処理(熱処理)というような特別な手法を用いることなく、通常の成形機で、汎用樹脂と同等の成形サイクルで(例えばポリプロピレン樹脂と同等)、容易に成形加工品が得られる。

【0057】本発明に係る樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、真空圧空成形、カレンダー成形、バルーン成形等の成形加工に好適な材料である。本発明に係る樹脂組成物は、金型内でアニール処理(熱処理)というような特別な手法を用いることなく、通常の成形機で、汎用樹脂と同等の成形サイクルで(例えば、ポリプロピレン樹脂と同等の成形サイクルで)、容易に成形加工品が得られる。以下に、本発明に係る耐熱性を有する成形加工品の製造方法を説明する。

【0058】① 射出成形

射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを溶融軟化させて、室温(0～60℃)に保持した金型に充填して、成形サイクル20～35秒で成形物が得られる。得られた成形物は、ピカット軟化点が、100～130℃であり、優れた耐熱性を有する。

② 押出成形

押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形することにより、耐熱性を有するフィルムやシートを成形することができる。

【0059】③ ブロー成形(射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形)

例えば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で溶融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で再加熱した後、室温(0～60℃)に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることにより、本発明の目的とする耐熱性を有するブローボトルを成形することができる。

【0060】④ 真空成形・真空圧空成形

上記②と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、室温(0～60℃)に保持された金型内で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、本発明の目的とする耐熱性を有する成形物を成形することができる。

【0061】〔用途〕本発明に係る樹脂組成物は、本発明出願前に公知・公用であった医療用途、食料品包装用途や汎用に使用されている樹脂の代替物として好適に使用することができる。また、本発明に係る樹脂組成物からなる成形加工品の耐熱温度は、100～130℃であるので、耐熱容器（例えば、滅菌容器、熱湯を注ぐような容器、レトルト用容器等）にも好適に使用できる。また、本発明に係る樹脂組成物は、例えば、ボールペン・シャープペン・鉛筆等の筆記用具の部材、ステーションリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・膣用座薬用担体、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、農薬用カプセル、肥料用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック等としても好適に使用することができる。本発明に係る樹脂組成物は、適当な成形加工法により、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、箸、割り箸、フォーク、スプーン、串、つまようじ、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳・ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトルや缶、炭酸飲料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトルや缶、ビール・ウィスキー等の酒類ドリンク用のボトルや缶、シャンプーや液状石鹸用のポンプ付き又はポンプなしのボトル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、浄水器カートリッジのケーシング、人工腎臓や人工肝臓等のケーシング、注射筒の部材、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材としても好適に使用することができる。

【0062】〔語「樹脂」の概念〕本出願の明細書において用いる「樹脂」なる語の概念は、「合成樹脂」、「プラスチック」、「塑性又は可塑性を有する高分子物質」、又は「繊維、ゴム以外的高分子物質」なる語が意味する概念を包含する。

【0063】〔語「高分子」の概念〕本出願の明細書において用いる「高分子」なる語の概念は、「重合体」、「ポリマー」、「巨大分子」又は「マクロモレキュール」なる語と相互に等価であり、ホモポリマー及びコポリマーを包含する。本出願の明細書において用いる「コポリマー」なる語の概念は、「共重合体」なる語と相互に等価である。コポリマー（共重合体）の配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合

体、グラフト共重合体等のいずれでもよい。高分子は、線状、大環状、分岐状、星形、梯子状、三次元網目状等のいずれでもよい。

【0064】〔語「樹脂組成物」の概念〕本出願の明細書において用いる「樹脂組成物」なる語の概念は、高分子組成物成分とそれ以外の物質の成分を含有する組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「樹脂組成物」なる語の概念は、（A）高分子組成物成分と（B）結晶性無機充填剤成分、さらには、場合により、第三成分（C）を含有する組成物を包含する。

【0065】〔語「高分子組成物」の概念〕本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、1種類以上の高分子と1種類以上の低分子化合物を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子と1種類以上の低分子化合物を含む組成物を包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子を含む、高分子混合物、ポリマーアロイ、ポリマーブレンドを包含する。本出願の明細書において用いる「高分子組成物」なる語の概念は、2種類以上の高分子の相溶性を実現するために、相溶性剤を含んだものも包含する。

【0066】〔語「分解性」の概念〕本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、有機材料に關し、特定の目的に使用している期間は、目的に合致した材料特性を保持し、目的終了後又は廃棄後に、自然環境下又は生体内環境下において、脆弱化及び無害化するような機能をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・424頁右欄～425頁左欄の「崩壊性高分子」の項に記載されている「崩壊性」の概念をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・369頁左欄の「光崩壊性」の項に記載されている「光崩壊性」の概念をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、例えば、「MARUZEN高分子大辞典—Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering（Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年）」・539左欄～540頁右欄の「生分解性ポリマー」の項に記載されている「生分解性」の概念をも包含する。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、「コンポストابل（compostable、土壌回帰性）」の概念をも包含する。「分解性」の評価は、例えば、土壌中への埋め込み試験、培養微生物による分解試験、酵素標品によ

る分解試験、血清中でのインービトロ分解試験、生体内埋植によるインービトロ分解試験、光照射試験等によって評価することができ、より具体的には、例えば、ASTM D5209-91（生分解性試験）やASTMD5338-92（コンポスタビリティ（土壌還帰性能）試験）によっても評価することができる。

【0067】本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念には、「生分解性」なる語の概念を包含する。本出願の明細書において用いる「生分解性」なる語の概念には、自然環境下（土壤中、海洋中、河川中等の環境下）で、自然に分解される性質を包含する。

【0068】【語「耐熱性」の概念】本出願の明細書において、「耐熱性」とは、成形加工品が、100～130℃の耐熱温度を有することを包含する。また、「耐熱性」とは、成形加工品が、例えば、熱湯を注ぎ込むための容器等、高温で使用する用途に適することも包含する。また、「耐熱性」とは、成形加工品が、高い結晶化度を有することも意味する。本発明に係る樹脂組成物を、各成形機に適用して得られた成形加工品は、（A）高分子組成物成分、（B）結晶性無機充填剤成分、（C）第三成分（各種改質剤等）の種類や、添加量等によって異なるが、一般に、100～130℃の耐熱温度を有する。本発明において耐熱温度とは、「ビカッ軟化点」のことをいう。「ビカッ軟化点」の評価方法は、ASTM-D1525に開示されている。この評価方法は、サンプルの上に直径1mmφの円柱状の針を、荷重1kg負荷した状態で温度を上げていったときに、針がサンプルへ1mm進入したときの温度をいう。本発明に係る樹脂組成物は、汎用樹脂であるポリプロピレン樹脂等を成形する汎用成形機で効率よく成形可能であり、得られた成形加工品は日用品から雑貨品にいたる各種の用途に好適に使用でき、特に耐熱性に優れるので、例えば、熱湯を注ぎ込むための容器等にも好適に使用できる。

【0069】【語「相溶化剤」の概念】本出願の明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念は、「相容化剤」又は「コンパティバイザー」なる語の概念と相互に等価であり、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・437頁左欄～438頁右欄の「ポリマーブレンド」の項に記載されている「相溶化剤」又は「相容化剤」の概念を包含し、非相溶性又は低相溶性の高分子多相系に少量添加することにより、相溶性を改善し、著しい材料物性の向上を可能とする第三成分をも意味する。本出願の明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念には、例えば、「ポリマーアロイ基礎と応用」（高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年）」に記載されている「相溶化剤」、「相容化剤」又は「コンパティバイザー」の概念をも包含する。

【0070】【語「ポリマーブレンド」の概念】本出願

の明細書において用いる「ポリマーブレンド」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・437頁左欄～438頁右欄の「ポリマーブレンド」の項や、「ポリマーアロイ基礎と応用」（高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年）」に記載されているポリマーブレンドの概念をも包含し、種類の異なる高分子を混合してつくる高分子材料をも意味する。

【0071】【語「ポリマーアロイ」の概念】本出願の明細書において用いる「ポリマーアロイ」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典（高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年）」・435頁の「ポリマーアロイ」の項や、「ポリマーアロイ基礎と応用」（高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年）」に記載されているポリマーアロイの概念を包含し、ブロック共重合体、グラフト共重合体、物理的ポリマーブレンド

（溶融ブレンド、溶媒キャストブレンド、ラテックスブレンド等）、ポリマーコンプレックス（イオノマー、ポリイオンコンプレックス等）、化学的ポリマーブレンド（溶液グラフト、IPN等）の高分子多成分系を包含する。

【0072】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ポリ乳酸の重量平均分子量（Mw）及び耐熱性（ビカッ軟化点）の測定法は、以下に示す方法により測定した。

① 重量平均分子量（Mw）

ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒）により測定した。

② ビカッ軟化点

成形加工品の耐熱性の指標として、ビカッ軟化温度（ビカッ軟化点）（ASTM-D1525）を荷重1kgの条件で、成形後の試験片を測定した。

【0073】③ カビ抵抗性の評価

予め滅菌固化した培地上に、5cm×5cmの試験片を置き、下記の供試菌の孢子懸濁液をスプレー接種し、30℃の恒温槽内で6ヶ月間培養し、カビの生育状況を観察評価した。

<供試菌>

Aspergillus niger
Rhizopus oryzae
Penicillium citrinum
Cladosporium cladosporioides
Chaetomium globosum

<培地>

無機塩寒天培地（JIS Z-2911により調製した。）

硝酸アンモニウム

3.0g

燐酸カリウム	1. 0 g
硫酸マグネシウム	0. 5 g
塩化カリウム	0. 25 g
硫酸第一鉄	0. 002 g
寒天	25 g
精製水	1, 000 ml

〈評価〉培養終了後に、カビの生育を、以下の○～×で評価した。

○：カビの生育が認められない。

△：カビの生育面積が1/3以下。

×：カビの生育面積が1/3超。

【0074】④ 分解性の評価

100μm厚、10cm×30cmプレスフィルムを作成し、これを温度58℃、水分量60重量%の堆肥（成分：糞、生ゴミ、鶏糞、尿等）中に埋設し、経時変化を観察した。

◎：7日以内に分解消滅。

○：7～14日で分解消滅。

△：15～25日で分解消滅。

×：26～40日で分解消滅。

【0075】〔製造例1〕L-ラタイド400gおよびオクタン酸第一スズ0.04gと、ラウリルアルコール0.12gを、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した後窒素ガスで置換した後、200℃/10mmHgで2時間加熱攪拌した。反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の溶融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量340g、収率85%、重量平均分子量(Mw)13.8万であった。

【0076】〔製造例2〕Dien-Starkトラップを設置した反応器に、90%L-乳酸10kg、錫末45gを装入し、150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を4.6kgモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い重量平均分子量(Mw)14.5万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl・12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg（収率85%）を得た。この粉末を押出機で溶融しペレット化し、ポリ乳酸を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は14.3

万であった。

【0077】〔製造例3〕Dien-Starkトラップを設置した反応器に、1,4-ブタンジオール50.5kgとコハク酸66.5kg、錫末45gを装入し、100℃で3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/50mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル385kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を50kgモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、130℃/17mmHgで15時間反応を行い重量平均分子量(Mw)14.0万のポリブチレンサクシネート（以下、PSBという。）溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル160kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に、0.5N-HCl・200kgとエタノール200kgを加え、25℃で1時間攪拌した後、濾過し、60℃/50mmHgで乾燥し、PSB91.5kg（収率94.8%）を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は13.8万であった。

【0078】次に、製造例2と同様な方法で、反応溶媒をモレキュラシーブ3Aに通し始めてから1時間後、得られた重量平均分子量(Mw)2.1万のポリ乳酸の反応マス（ポリ乳酸750g、ジフェニルエーテル2250.0g）に、前記重量平均分子量(Mw)13.8万のポリブチレンサクシネート187.5gを装入し、さらに130℃/17mmHgで20時間反応した。得られた反応溶液にジフェニルエーテル3000gを加えて希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に、0.5N-HCl・2000gとエタノール2000gを加え、25℃で1時間攪拌した後、濾過し、60℃/50mmHgで乾燥し、ポリ乳酸とPSBのブロック共重合体（乳酸成分80重量%）890g（収率94.9%）を得た。この共重合体の重量平均分子量(Mw)は14.6万であった。

【0079】〔製造例4〕Dien-Starkトラップを設置した反応器に、6-ヒドロキシカプロン酸111kg、錫末45gを装入し、100℃で3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/50mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル385kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を50kgモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、130℃/17mmHgで15時間反応を行い重量平均分子量(Mw)11.0万のポリカブロン酸（以下、PCLという。）溶液を得た。この溶液に脱水した

ジフェニルエーテル 160 kg を加え、希釈した後 40℃ まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に、0.5N-HCl・200 kg とエタノール 200 kg を加え、25℃ で 1 時間攪拌した後、濾過し、60℃/50 mmHg で乾燥し、PCL 92.4 kg (収率 96.0%) を得た。このポリマーの重量平均分子量 (Mw) は 10.4 万であった。

【0080】次に、製造例 3 と同様な方法で、反応溶媒をモレキュラーシーブ 3A に通し始めてから 1 時間後、得られた重量平均分子量 (Mw) 2.1 万のポリ乳酸の反応マス (ポリ乳酸 750 g、ジフェニルエーテル 2250.0 g) に、前記重量平均分子量 (Mw) 10.4 万のポリカプロン酸 187.5 g を装入し、さらに 130℃/17 mmHg で 20 時間反応した。得られた反応溶液にジフェニルエーテル 3000 g を加えて希釈した後、40℃ まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に、0.5N-HCl・2000 g とエタノール 2000 g を加え、25℃ で 1 時間攪拌した後、濾過し、60℃/50 mmHg で乾燥し、ポリ乳酸と PCL のブロック共重合体 (乳酸成分 80 重量%) 879.4 g (収率 93.8%) を得た。この共重合体の重量平均分子量 (Mw) は 13.2 万であった。

【表の記載の凡例】

P S B	・・・ポリブチレンサクシネート
ピカット軟化点測定条件	・・・重量 1,000 g
カオリン J P 100	・・・土屋カオリン社製
NN カオリンクレー	・・・土屋カオリン社製
カオリナイト A S P-170	・・・富士タルク社製
カオリン U W	・・・エンゲルハード社製
タルク T M-30	・・・富士タルク社製
タルク R F	・・・富士タルク社製
サイロイド 244	・・・富士シリシア化学社製
アエロジル 200	・・・アエロジル社製

表-1 [表 1] には、実施例 1~5 の組成、成形条件、成形品の評価を示した。表-1 (つづき) [表 2] には、実施例 6~11 の組成、成形条件、成形品の評価を示した。表-2 [表 3] には、比較例 1~5 の組成、成形条件、成形品の評価を示した。表-2 (つづき) [表

* 【0081】以下、製造例 1~4 で得られたポリ乳酸を用いて、本発明に係る耐熱性樹脂組成物の製造方法の実施例について説明する。

【0082】[実施例 1~12] 製造例 1~4 で得られたポリ乳酸 (ポリ乳酸、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとのブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリカプロン酸とのブロックコポリマー)、ポリブチレンサクシネート (融点=110℃) 及び無機充填剤を表-1 [表 1、及び、表 2] に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度 170~210℃ の条件にてペレット化した。該ペレットを (株) 日本製鋼所製 J S W-75 射出成形機シリンダー設定温度 180~200℃ の条件にて熔融し、表に示す金型温度、冷却時間で A S T M 物性用試験片を作成し、得られた試験片の耐熱性評価を行った。結果を表-1 [表 1、及び、表 2] に示す。

【0083】[比較例 1~12] ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート (融点=110℃)、無機充填剤を表-2 [表 3~5] に示す割合で、実施例と同様にして行った。結果を表-2 [表 3~5] に示す。

【0084】

4] には、比較例 6~9 の組成、成形条件、成形品の評価を示した。表-2 (つづき) [表 5] には、比較例 10~12 の組成、成形条件、成形品の評価を示した。

【0085】

【表 1】

23
表-1 実施例 1～5

24

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリ乳酸 [重量%]		製造例 1 75	製造例 2 55	製造例 2 70	製造例 3 75	製造例 4 75
脂肪族ポリエステル(PSB) [重量%]		25	45	30	25	25
結晶性 無機 充填 剤	種 類	タルク TM-30	タルク TM-30	タルク TM-30	タルク TM-30	タルク TM-30
	性 状	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性
	SiO ₂ 含量 重量%	60	60	60	60	60
	充填量 [部]	25	5	10	15	20
成形	金型温度(℃)	25	25	25	25	25
条件	成形サイクル(秒)	25	25	25	25	25
ヒートソフト化点 (℃)		125	113	115	118	110
カビ抵抗性		○	○	○	○	○
分 解 性		◎	○	◎	○	○

【0086】

30 【表2】

25
表-1 (つづき) 実施例 6~11

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリ乳酸 [重量%]		製造例 2 70					製造例 2 30
脂肪族ポリエステル(PSB) [重量%]		30	30	30	30	30	70
結晶性 無機 充填 剤	種 類	カオリン JP100	NNカオリン クレ-	タルクRF	カオリン UW	カオリン ナイト	タルク TM-30
	性 状	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性
	SiO ₂ 含量 重量%	80	78	40	45	40	60
	充填量 [部]	10	10	10	10	10	50
成形	金型温度(℃)	25	25	25	25	25	25
条件	成形サイクル(秒)	25	25	35	35	35	20
ビッカート軟化点 (℃)		115	115	115	115	115	110
カビ抵抗性		○	○	○	○	○	○
分 解 性		◎	◎	◎	◎	◎	○

【0087】

【表3】

27
表-2 比較例 1~5

28

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリ乳酸 [重量%]		製造例 2 100	製造例 2 85	製造例 1 70	製造例 2 85	製造例 2 70
脂肪族 ^ホ リエステル(PSB) [重量%]		—	15	30	15	30
結 晶 性 無 機 充 填 剤	種 類	タルク TM-30	タルク TM-30	—	サイト ^ホ 244	フィシル 200
	性 状	結晶性	結晶性	—	非晶性	非晶性
	SiO ₂ 含量 重量%	60	60	—	99	99
	充填量 [部]	10	10	0	10	10
成形	金型温度(℃)	25	25	25	25	25
条件	成形サイクル(秒)	60	60	55	70	60
ヒ ^ホ カット軟化点 (℃)		60	60	115	60	115
カビ抵抗性		○	○	○	○	○
分 解 性		◎	◎	◎	◎	◎

【0088】

30 【表 4】

表-2 (つづき) 比較例 6~9

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
ポリ乳酸 [重量%]		製造例 2 70	製造例 2 70	製造例 2 70	製造例 2 70
脂肪族ポリエステル(PSB) [重量%]		30	30	30	30
結晶性 無機 充填 剤	種 類	酸化亜鉛	硫酸 バリウム	酸化 チタン	炭酸 カルシウム
	性 状	結晶性	結晶性	結晶性	結晶性
	SiO ₂ 含量 重量%	0	0	0	0
	充填量 [部]	10	10	10	10
成形	金型温度(℃)	25	25	25	25
条件	成形サイクル(秒)	65	65	65	65
ヒート軟化点 (℃)		60	60	60	60
カビ抵抗性		○	○	○	○
分 解 性		◎	◎	◎	◎

【0089】

30 【表 5】

表-2 (つづき) 比較例10~12

		比較例10	比較例11	比較例12
ポリ乳酸 [重量%]		製造例 2 20	—	—
脂肪族ポリエステル(PSB) [重量%]		80	100	100
結晶性 無機 充填 剤	種 類	タルク TM-30	タルク TM-30	—
	性 状	結晶性	結晶性	—
	SiO ₂ 含量 重量%	60	60	—
	充填量 [部]	15	30	—
成形 条件	金型温度(℃)	25	25	25
	成形サイクル(秒)	30	25	50
ビッカート軟化点 (℃)		110	110	110
カビ抵抗性		△	×	×
分 解 性		△	×	×

【0090】

【発明の効果】本発明により、ポリ乳酸が本来的に有している優れた分解性に加え、優れた耐熱性及び成形性を具備した、ポリ乳酸系耐熱性樹脂組成物及びその成形加工品を提供することができる。本発明により、生産性の高い通常の成形加工技術に適用することができ、かつ、それにより優れた耐熱性及び成形性を具備した成形加工品を製造することができる、ポリ乳酸系耐熱性樹脂組成物を提供することができる。本発明により、

- ① 成形加工時には、金型温度がT_g（ガラス転移温度）以下又は室温近傍で射出成形可能であり、
- ② 成形加工直後には、成形加工品の結晶化速度が早く、結晶化度も充分であり、したがって、優れた耐熱性を有し、
- ③ 成形加工品の使用時には、成形加工品中の高分子成分が劣化しにくく、成形加工品も脆化しにくい、という機能を発揮する、耐熱性樹脂組成物を提供することができる。

30

【0091】ここで、「生産性の高い通常の成形加工技術」とは、「高い金型温度で長時間の成形サイクルを要する金型内熱処理を施すような特殊な生産性の低い成形加工技術」ではなく、通常の金型温度で短時間の成形サイクルですむ生産性の高い通常の成形加工技術を意味する。また、「生産性の高い通常の成形加工技術」とは、金型内でアニール処理（熱処理）というような特別な手法を用いることなしに、通常の成形機で、汎用樹脂と同等の成形サイクル（例えば、ポリプロピレン樹脂と同等の成形サイクル）で成形加工する技術も意味する。

40

【0092】ここで、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、100～130℃の耐熱温度を有することを意味する。また、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、例えば、熱湯を注ぎ込むための容器等、高温で使用する用途に適することも意味する。また、「優れた耐熱性」とは、成形加工品が、高い結晶化度を有することも意味する。

フロントページの続き

(72)発明者 中田 智之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内